بررسی روند تبلور ترکیبات آلومیناسیلیکاتی در سیستم SiO_2-Al_2O_3*

مائده نوری‌ها[۱]   سارا شوروزی[۲]   سحر ملازاده بیدختی[۳]   علیرضا کیانی رشید[۴]

چکیده
به‌منظور مطالعه تأثیر نسبت اکسیدهای تشکیل‌دهنده بر خلوص و خواص مولایت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) سنتز شده به روش سل-ژل، از سه نسبت (3:2)، (3:4) و (2:1) سیلیس و آلومینا استفاده گردید. تترااتیل اورتوسیلیکات و آلومینیوم نیترات به‌عنوان پیش ماده‌های اصلی استفاده گردیدند. پس از فرآیندهای ساخت ژل و پیرسازی به مدّت ۲۰ روز در دمای محیط، نمونه‌ها در دو دمای متفاوت خشک شدند و سپس در محدودهٔ دمایی ۶۰۰-۱۵۵۰ °C عملیات حرارتی شدند. برای شناسایی نوع و مورفولوژی فازها به ترتیب از آنالیزهای XRD و SEM استفاده شد. آنالیز FTIR برای بررسی پیوندهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که در نمونه با نسبت استوکیومتری و غیر استوکیومتری با درصد آلومینای بیش‌تر، مورفولوژی سوزنی مولایت به همراه آلومینا و در نمونه با درصد سیلیس بیشتر، مورفولوژی سوزنی مولایت به میزان کم‌تر نسبت به دو نسبت دیگر مشاهده گردید.

واژه‌های کلّیدی ترکیبات آلومینوسیلیکاتی، نسبت‌های استوکیومتری و غیر استوکیومتری، سل- ژل.

Investigation of Aluminosilicate Crystallization behavior in SiO_2-Al_2O_3 System

M. Nooriha   S. Mollazadeh beidokhti   S. Shoorvazi   A. Kiani rashid

Abstract
The aim of this study is to achieve a monophasic mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$), with stoichiometric ratio of (3:2) and non-stoichiometric ratios of (2: 1) and (3: 4) by sol-gel method. Tetraethylorthosilicate (TEOS) and aluminum nitrate nonahydrate (ANN) were used as main ingredients. After gelation process, all the samples were aged at ambient temperature for 17 days and then dried at two different temperatures. All prepared samples were heat treated at temperatures ranging from 600-1550 °C and cooled in the furnace. Heat treated samples were characterized with XRD analysis to identify the crystalline phases. SEM and FTIR analysis were also performed to evaluate the morphology and chemical configuration of crystalline phases, respectively. In stoichiometric samples and non-stoichiometric specimens with higher alumina content, the needle morphology of mullite were observed.

Keywords Aluminosilicate Compounds, Stoichiometric and Non-Stoichiometric Ratio, Sol-Gel.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹٦/٤/۷ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۷/۱/۱۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدهٔ مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدهٔ مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.
(۳) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدهٔ مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد   Email: mollazadeh.b@um.ac.ir
(٤) استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدهٔ مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

DOI:10.22067/ma.v31i1.65481

مقدّمه

مولایت پایدارترین فاز میانی در فشار متعارفی (یک اتمسفر) و در سیستم دوتایی آلومینا–سیلیس است. این سرامیک اکسیدی با نقطهٔ ذوب متناجس ۱۸۵۰°C و نامتناجس ۱۸۱۰°C، دارای ساختار کریستالی پایدار اورتورمبیک و نیمه پایدار تتراگونال است [1-4]. فرمول کلّی شیمیایی مولایت به‌صورت $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$ است که X مربوط به تعداد جاهای خالی اکسیژن است [1-7]. به ازای X=0، سیلیمانیت و در X=0.25، ترکیب $3Al_2O_3.2SiO_2$ حاصل می‌گردد که در آن، نسبت آلومینا به سیلیس (3:2) است. این نسبت، پایدارتر از نسبت (2:1) و یا غنی از آلومینا است که در X=0.4 متبلور می‌گردد[1,2,4 ,5 , 7]. مولایت به دلیل سختی زیاد، پایداری شیمیایی بالا، هدایت حرارتی و ضریب انبساط حرارتی کم، شوک پذیری خوب، مقاومت خزشی عالی در دمای بالا، مدول برشی زیاد و چگالی پایین دارای کاربردهای بسیار گسترده‌ای است. نسوزهای مولایتی متراکم و یا متخلخل، پایه کاتالیست، سرامیک‌های ساختاری دما بالا، پوشش‌های مولایتی، کاربردهای الکترونیکی و اپتیکی ازجمله مهم‌ترین و متداول‌ترین کاربردهای این ترکیب سرامیکی اکسیدی است [1-4] و [۹ و ۷ و ٦]. تاکنون روش‌های گوناگونی برای سنتز سرامیک‌های مولایتی به کار گرفته شده است، برخی از این روش‌ها عبارت‌اند از سنتز احتراقی، روش ذوب و ریخته‌گری، روش‌های شیمیایی مانند سل–ژل، رسوب‌گیری هم‌زمان، تجزیه حرارتی و رسوب از فاز بخار [2،4،٦، ۹، ۱۰]. دراین‌بین روش سل–ژل به دلیل تکرارپذیری از اهمّیّت به‌سزایی برخوردار است. دمای لازم برای تشکیل مولایت در این روش نسبت به سایر روش‌ها پایین‌تر و خلوص و همگنی محصولات، بیش‌تر است [٦ و ٤ و ۲] و [8-11]. دمای تبلور مولایت و مورفولوژی ذرّات نهایی ازجمله مهم‌ترین موارد در سنتز فاز مولایت به روش سل–ژل است که تاکنون تحقیقات بسیار زیادی را به خود اختصاص داده است. در سنتز فاز مولایت به روش سل– ژل عوامل گوناگونی در دمای تبلور این فاز و مورفولوژی آن تأثیرگذار هستند. به‌عنوان‌مثال، زمان پیرسازی و خشک‌کردن و عملیات حرارتی در کوره بسیار حائز اهمّیّت است. علاوه بر این، مقدار و نسبت‌های در نظر گرفته شده بین پیش ماده‌های تأمین‌کنندهٔ سیلیس و آلومینا، نیز تأثیر قابل‌توجّهی بر دمای تبلور و پایداری حرارتی ترکیبات بلورین تشکیل‌شده خواهد داشت [1، 8، ۹]. بر اساس مطالعه‌ای که Yi Wang و همکاران بر روی ساختار $Al_2O_3-SiO_2$ انجام دادند مشاهده کردند که هرچه درجهٔ همگنی بیش‌تر شود، تبلور فاز مولایت در دمای پایین‌تری (حدود ۱۳۰۰°C) شکل می‌گردد، امّا فرآیند تراکم و سینتر شدن با مشکل مواجه می‌شود. حضور آلومینیوم نیترات، باعث شکل‌گیری فاز اولیّه اسپینل Al_2O_3–SiO_2 در دمای ۹۵۰°C می‌شود که در اثر واکنش با سیلیس زمینه، تشکیل و رشد جهت‌دار فاز مولایت را در دمای ۱۲۵۰°C، تسهیل می‌کند [12].

Feng He و همکارش ژل همگن حاوی پیش ماده‌های مولایت را به ترتیب در دماهای ۹۰۰ و ۱٤۰۰°C عملیات حرارتی نمودند و توانستند بازدهی فرآیند را تا ۸۰ درصد افزایش دهند. آن‌ها همچنین احتمال دادند که پیش گرم کردن در دمای ٤۲۵°C، موجب از بین رفتن آب و درنتیجه کاهش جدایش فازهای آمورف می‌گردد [13]. Vilko Mandik و همکارانش، تأثیر افزودن مقادیر متفاوت Zn در تبلور فاز مولایت را مورد بررسی قرار دادند [5]. در روش سنتز به روش سل–ژل، سرعت هیدرولیز و تراکم پیش ماده‌های اولیّه و هم‌چنین سرعت ترکیب و ژلیزاسیون SiO_2 و Al_2O_3، به پارامترهای زیادی از میزان آب، کاتالیست، pH و دما بستگی دارند [14]. در اکثر تحقیقات صورت گرفته، محققین تأثیر نوع پیش ماده‌های اولیّه تأمین‌کنندهٔ سیلیس و آلومینا و یا نوع و مقدار کاتالیست به کار گرفته شده در فرآیند هیدرولیز و تراکم این پیش ماده‌ها را بر خواص ریزساختاری نهایی فازهای آلومینوسیلیکات سنتز شده مورد بررسی قرار داده‌اند. بر اساس مطالعاتی که محققان در تحقیق حاضر انجام داده‌اند، تاکنون نتایج منسجم و منتشرشده‌ای در مورد تأثیر مقادیر

متفاوت منابع آلومینا و سیلیس بر روند تبلور فازی و خواص ترکیبات آلومینوسیلیکات نهایی سنتز شده به روش سل – ژل انجام نگرفته است. نسبت‌های متفاوت بین آلومینا و سیلیس که به کمک پیش ماده‌های حاوی این مواد تأمین می‌گردد علاوه بر آن‌که می‌تواند دمای تبلور و مورفولوژی مولایت را تحت تأثیر قرار دهد می‌تواند بر خلوص ماده نهایی نیز تأثیرگذار باشد. به‌عنوان‌مثال، در تحقیق حاضر انتظار می‌رود ترکیبی از پیش ماده‌ها که دارای مقادیر بیشتر پیش ماده حاوی سیلیس است، درنهایت به‌صورت پودرهای کامپوزیتی حاوی سیلیس و مولایت متبلور گردد. ویژگی‌های SiO_2، نظیر ضریب انبساط حرارتی پایین، نقطهٔ ذوب بالا در حدود °C-۱۷۰۰، مقاومت بالا در برابر خزش برخی از خواص سیلیس است که در حال حاضر کاربردهای ویژه‌ای را برای این ماده به همراه داشته است. با توجّه به خواص ذکرشده در مورد سیلیس و مولایت انتظار می‌رود که پودرهای کامپوزیت مولایت و سیلیس دارای خواص نسبتاً مناسبی در دماهای نسبتاً بالا باشند. همچنین ثابت دی‌الکتریک سیلیس از مولایت کمتر است که در کامپوزیت مولایت–سیلیکا می‌توان به ثابت دی‌الکتریک پایین‌تری رسید [15]. در میان گسترهٔ وسیعی از سرامیک‌های اکسیدی، آلومینا دارای خواص ترموفیزیکی بسیار عالی است. در محدودهٔ دمایی ۲۵ الی ۶۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، ظرفیت گرمایی آلومینا در حدود J/g.k ۱/۱۹– ۰/۷۷ است. این در حالی است که ظرفیت گرمایی مولایت و سیلیس به ترتیب J/g.k ۱/۱۳– ۰/۴۴ و J/g.k ۱/۱۸– ۰/۷۶ است. هدایت حرارتی آلومینا در درجه حرارت اتاق در حدود w/m.k ۱۷/۵ است که این مقدار از هدایت حرارتی مولایت با مقدار w/m.k ۶/۱ و سیلیس با مقدار w/m.k ۱/۵ بیشتر است [16، ۹].

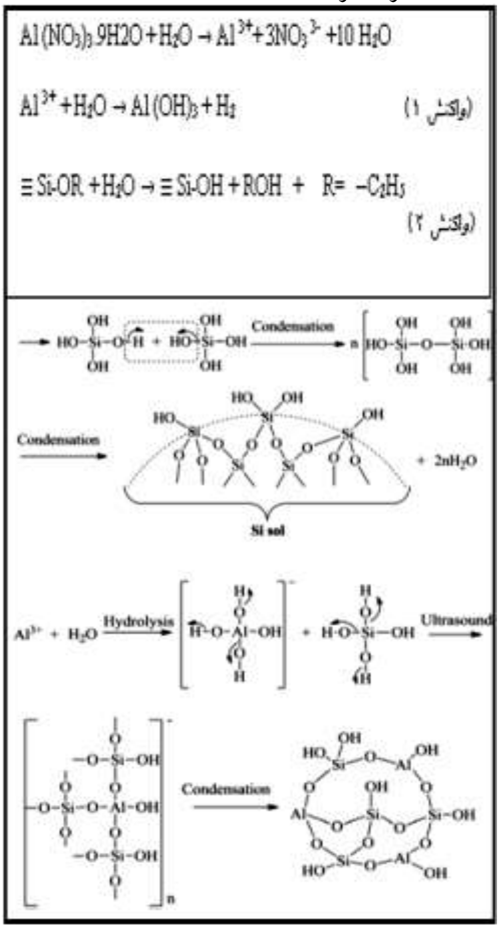
خواص سایشی بسیار مطلوب آلومینا، نقطهٔ ذوب بالاتر آن در مقایسه با مولایت (در حدود ۲۰۹۶ درجهٔ سانتی‌گراد) و K_{IC} حدود $۳/۵MPa.m^{1.2}$ که بالاتر از چقرمگی شکست مولایت با K_{IC} حدود ۲ $MPa.m^{1.2}$ است باعث می‌شود کامپوزیت‌های مولایت–آلومینا نیز به علت خواص مکانیکی مناسب و قیمت تمام‌شده کمتر در مقایسه با بدنه‌های صرفاً آلومینایی دارای کاربردهای دمای بالای بسیاری باشند [17,18]. بر اساس آنچه بیان گردید، هدف از تحقیق حاضر، سنتز مولایت به روش سل–ژل با نسبت استوکیومتری و غیر استوکیومتری (مولایت–آلومینا و مولایت–سیلیس) و مشخصه‌یابی فازی و ریزساختاری نمونه‌های سنتز شده است.

مواد و روش تحقیق

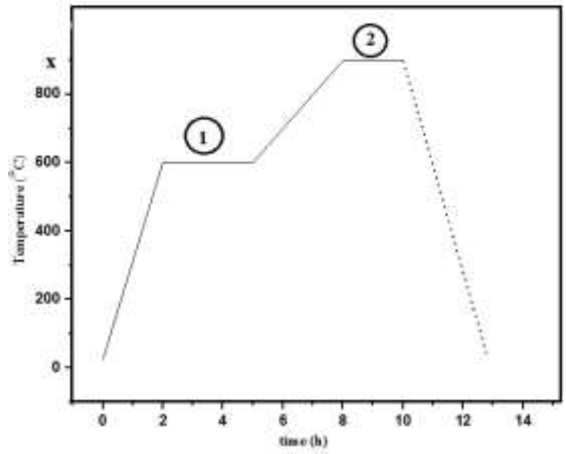
در این پژوهش، از آلومینیوم نیترات ۹ آبه (Merc (ANN No.7784-27-2) با فرمول $Al(NO_3)_3.9H_2O$ و تترااتیل اورتوسیلیکات (Merk No.78-10-4)، با فرمول $(C_2H_5O)_4Si$، به‌عنوان پیش ماده‌های اصلی آلومینیوم و سیلیس، از آب و اتانول به‌عنوان حلال و اسید نیتریک (Merk) با نرمالیته ۰/۱، به‌عنوان کاتالیست فرآیند هیدرولیز استفاده گردید. بر اساس شکل (۱) و واکنش‌های (۱) و (۲) نسبت مولی (ANN/TEOS) برای دستیابی به نسبت استوکیومتری مولایت($Al_2O_3:SiO_2$) (۳:۲)، برابر (۱/۵) و برای نسبت غیر استوکیومتری (۲:۱)، برابر (۲/۱۲) و نسبت (۳:۴)، برابر (۰/۷۹) در نظر گرفته شد. به‌منظور پیشرفت بهینه و مناسب فرآیند، هیدرولیز تئوس، در دمای ۷۵°C و با نسبت‌های حجمی (H_2O / TEOS =۱/۶) و (H_2O/ANN=۲۵/۳) صورت پذیرفت. بدین‌صورت که ابتدا آب و اتانول و اسید نیتریک توسّط همزن مغناطیسی ترکیب شدند و سپس با افزایش دمای همزن، تئوس به‌صورت قطره‌قطره برای هیدرولیز بهتر به محلول اضافه شد. آلومینیوم نیترات ۹ آبه با میزان ذکرشده آب توسّط همزن مغناطیسی در دمای محیط حل شد. محلول حاصل از حل کردن آلومینیوم نیترات ۹ آبه به‌صورت قطره‌قطره به محلول به‌دست‌آمده از هیدرولیز تئوس اضافه شد. پس از گذشت زمان و خروج مقادیر زیادی از حلال، فرآیند تراکم انجام گردید (شکل ۱).

ژل‌های پیرسازی شده به مدّت ۱۷ روز در دما و رطوبت محیط، به ترتیب به مدّت ۲۰ ساعت در دمای ۷۰°C و ٤ ساعت در دمای ۱۱۰°C در آون خشک شدند. عملیات حرارتی دومرحله‌ای ژل‌های خشک‌شده بر اساس شکل (۲)،

ابتدا تا دمای $٦٠٠°C$ و سپس تا دماهای ٩٠٠، ١١٠٠، ١٢٥٠، ١٣٥٠ و $١٥٠٠°C$ انجام گرفت. در جدول (١)، نمونه‌های A-E، نسبت‌های مختلف آلومیناسیلیکات در دماهای عملیات حرارتی ذکرشده و نمونه‌های X1-X3، نمونه‌های آلومیناسیلیکاتی با نسبت‌های ذکرشده، پس از خشک‌کردن در دمای $١١٠°C$، جهت آزمون FTIR، قبل عملیات حرارتی می‌باشند. برای تعیین فازهای تشکیل‌شده آنالیز XRD (PW1730 X-ray diffraction with Cu Kα radiation)، برای آنالیز حرارتی از تست DTA/TGA، (STA PT1600 LINSEIS)، به‌منظور مطالعه پیوندهای شیمیایی، تست طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR WQF-510 FT-IR Spectrometer)، (قبل و بعد از عملیات حرارتی) و برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی فاز مولایت آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM VP 1450 scanning) مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (١) شماتیک واکنش‌های تشکیل ژل آلومیناسیلیکاتی [11,14]



شکل (٢) منحنی عملیات حرارتی دومرحله‌ای
(x دمای عملیات حرارتی مورد نظر است)

جدول (١) مشخصات نمونه‌های آلومینوسیلیکاتی

کد نمونه	نسبت	دما (°C)
A1-900	٣:٢	٩٠٠
A2-900	٣:٤	٩٠٠
A3-900	٢:١	٩٠٠
B1-1100	٣:٢	١١٠٠
B2-1100	٣:٤	١١٠٠
B3-1100	٢:١	١١٠٠
C1-1250	٣:٢	١٢٥٠
C2-1250	٣:٤	١٢٥٠
C3-1250	٢:١	١٢٥٠
D1-1350	٣:٢	١٣٥٠
D2-1350	٣:٤	١٣٥٠
D3-1350	٢:١	١٣٥٠
E1-1500	٣:٢	١٥٠٠
E2-1500	٣:٤	١٥٠٠
E3-1500	٢:١	١٥٠٠
X1	٣:٢	–
X2	٣:٤	–
X3	٢:١	–

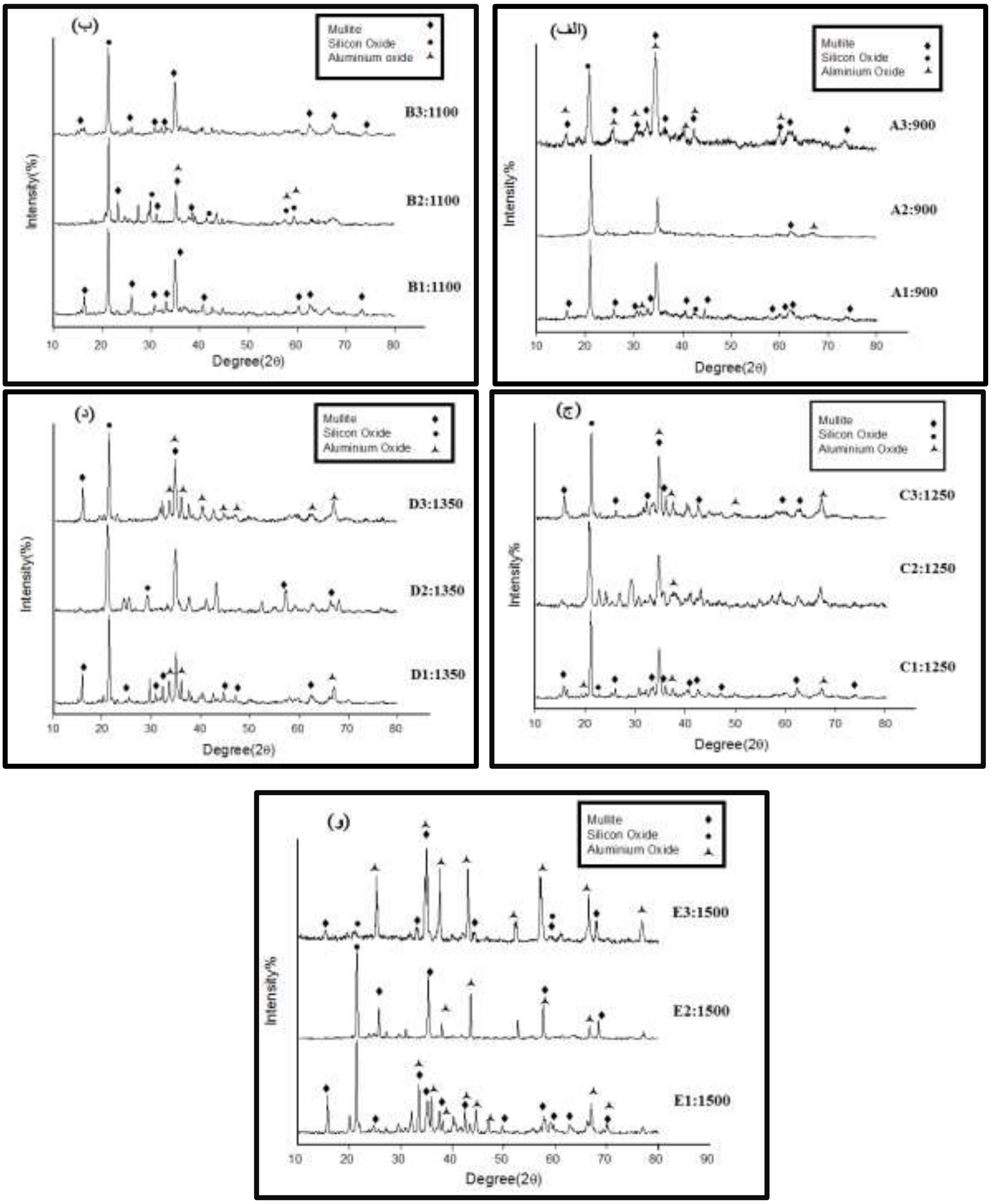
نتایج و بحث

آنالیز XRD

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های جدول (۱) پس از اعمال برنامه عملیات حرارتی ذکرشده، در شکل (۳)، توسّط نرم‌افزار Xpert high score plus بررسی شدند. با توجّه به تصاویر ارائه شده در شکل (۳–الف)، در دمای ۹۰۰ C°، در سه نمونه A1-900، A2-900، A3-900 با نسبت‌های ذکرشده، ترکیب کریستوبالیت در زاویۀ حدود 22°=2θ مشاهده گردید [19]. در این دما در هر سه نمونه، پیک‌هایی از ترکیبات کریستوبالیت، اکسید آلومینیوم و مولایت مشاهده شدند [20]، ولی حضور پیک‌های مولایت و اکسید آلومینیوم در نمونه A2-900، با نسبت (3:4) با شدّت کمی ظاهر گردید؛ زیرا در این نمونه، نسبت مقادیر آلومینا به سیلیس کم‌تر است، بنابراین ترکیبات پایه سیلیس بیش‌تر متبلور می‌گردند. در هر سه نمونه در زاویۀ حدود 34°=2θ می‌توانیم شاهد پیک‌های مولایت و اکسید آلومینیوم باشیم که باهم همپوشانی دارند. ظهور پیک صد مولایت در زاویۀ 18°=2θ فقط در دو نمونه A1-900 با نسبت (3:2) و A3-900 با نسبت (2:1) مشاهده گردید؛ زیرا در نمونه استوکیومتری، نسبت مناسب تشکیل مولایت و همچنین شرایط مناسب دیگر آزمایش رعایت شده بود و نمونه استوکیومتری درواقع همان نسبت استوکیومتری با مقادیر بیش‌تر آلومینا است (٤:٢)؛ بنابراین، هم مولایت و هم اکسید آلومینا متبلور شده است که بیش‌تر از نمونه A3-900، می‌باشند. در شکل (ب)، با افزایش دما تا ۱۱۰۰ C°، شاهد افزایش تعداد پیک‌های مولایت و اکسید آلومینیوم هستیم؛ زیرا در دمای ۹۰۰ C°، این ترکیبات شروع به جوانه‌زنی می‌کنند و در دماهای بالاتر رشد می‌کنند و در دماهای خیلی زیاد تجزیه می‌شوند و از بین می‌روند. با افزایش دما تا ۱۱۰۰C°، علاوه بر حضور فاز کریستوبالیت در زاویۀ 22°=2θ، شاهد پیدایش پیک دیگری از فاز SiO_2 در نمونه B2-1100 با نسبت (3:4) هستیم؛ زیرا در این نمونه، مقدار سیلیس بیش‌تر از آلومینا است، بنابراین، ترکیبات پایه سیلیس بیش‌تر متبلور می‌گردند. در شکل (۳–ج) در دمای ۱۲۵۰C°، شدّت پیک‌های اکسید آلومینیوم، کمی افزایش پیدا کرد. به‌طورکلّی پیک‌های مشاهده شده در نمونه‌های C1-1250، C2-1250، C3-1250 با پیک‌های نمونه‌ها در دمای ۱۱۰۰ C° تفاوت چندانی نداشتند؛ زیرا دما به‌اندازه کافی، برای جوانه‌زنی دیگر ترکیبات سخت آلومیناسیلیکاتی، بالا نیست.

در شکل (۳–د) در نمونه‌های D1-1350 و D3-1350 رشد ترکیب شیمیایی مولایت در زاویۀ 18°=2θ به وقوع پیوست; ولی این پیک با شدّت کم‌تری در نمونه D2-1350 با نسبت (3:4) مشاهده گردید؛ زیرا در این نمونه، مقدار سیلیس بیش‌تر از آلومینا است و تشکیل ترکیبات حاوی سیلیس، راحت‌تر از ترکیبات با درصد آلومینای بیش‌تر است [21]. با افزایش دما تا ۱۳۵۰°C، ترکیب اکسید آلومینیوم در نمونه‌های D1-1350 و D3-1350 متبلور شد؛ ولی در نمونه D2-1350، با افزایش دما تغییری ایجاد نشد که این امر نشان می‌دهد ترکیب شیمیایی اولیّه و نسبت‌های مورد استفاده در واکنش‌ها، اهمّیّت بیش‌تری نسبت به برنامه عملیات حرارتی دارند.

با افزایش دما به بیش‌تر از ۱۳۵۰C°، تبلور ترکیب شیمیایی مولایت در دو نمونه با نسبت (3:2) و (2:1) کاهش‌یافته و فاز اکسید آلومینیوم تبلور پیدا کرده است؛ زیرا از این دما، تجزیه ترکیبات آلومیناسیلیکاتی نظیر مولایت آغاز می‌گردد ولی افزایش دما میزان واکنش‌های گرمازا نظیر سوختن را نیز افزایش می‌دهد و ترکیبات اکسیدی نظیر اکسید آلومینیم با شدّت بیش‌تری، متبلور می‌گردند [20,21]. در شکل (۳–و) در ۱۵۰۰ ° C در نمونه E3-1500، ترکیب کریستوبالیت در زاویۀ 22°=2θ تقریباً از بین رفته و همچنین شدّت پیک صد مولایت که در زاویۀ 18°=2θ در دمای ۱۳۵۰°C رشد چشمگیری داشت، کاهش‌یافته و به‌جای آن شاهد رشد چشمگیر ترکیب اکسید آلومینیوم با شدّت پیک‌های زیاد هستیم.

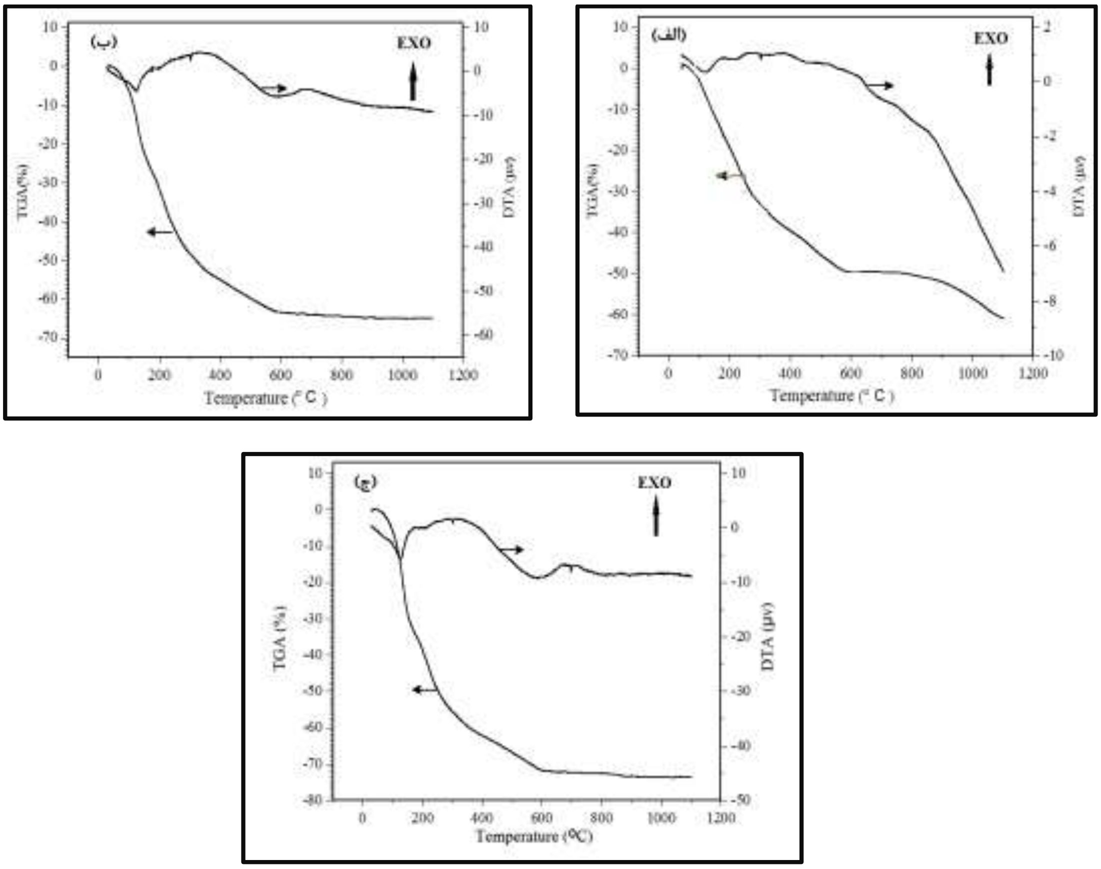


شکل (۳) نتایج XRD نمونه‌های آلومیناسیلیکاتی با ترکیبات استوکیومتری مولایت و غیر استوکیومتری، عملیات حرارتی شده در دماهای: (الف) ۹۰۰°C، (ب) ۱۱۰۰°C، (ج) ۱۲۵۰°C، (د) ۱۳۵۰°C، (و) ۱۵۰۰°C

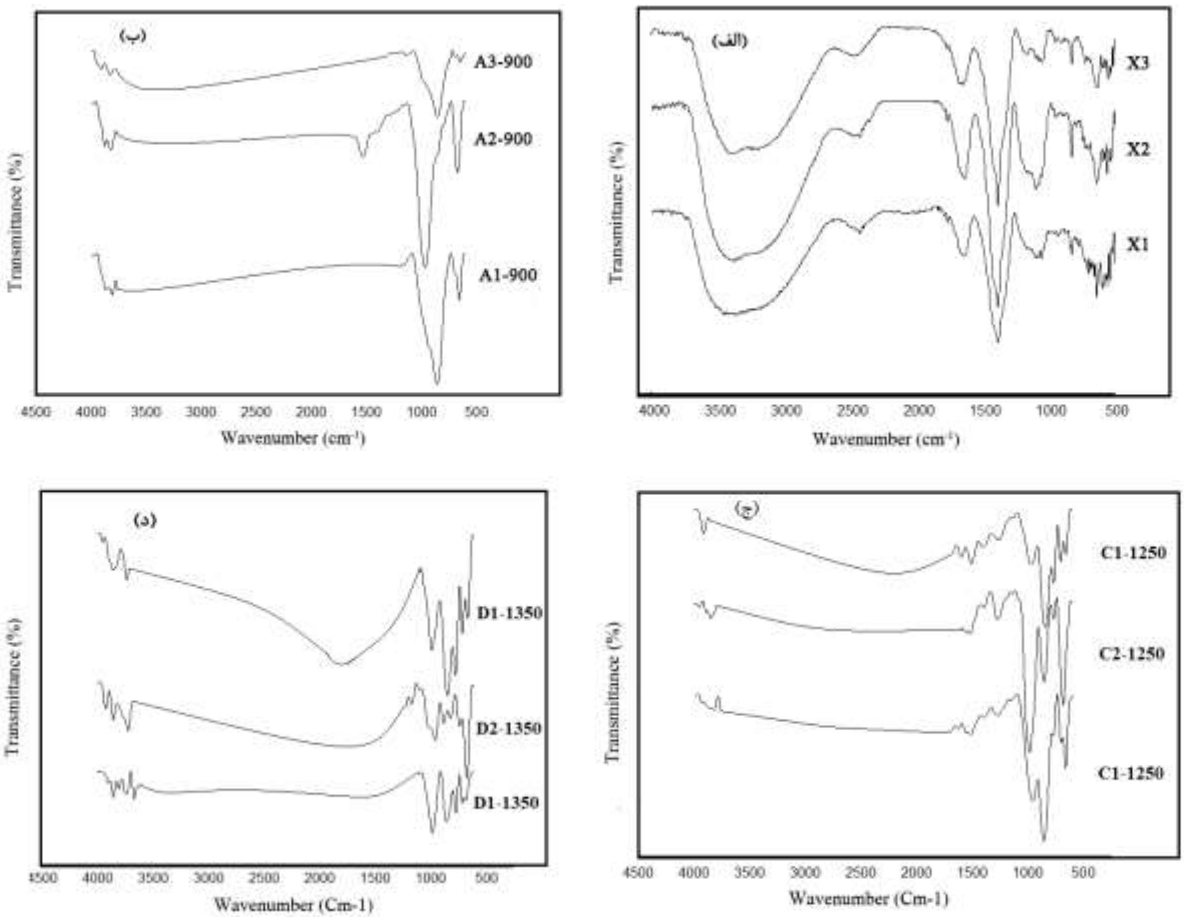
آنالیز حرارتی DTA/TGA

رفتار حرارتی نمونه‌های سنتز شده توسّط دو تست گرماوزن سنجی (TGA) و تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) بررسی شد. به‌منظور انجام تست‌های مورد نظر، نمونه‌ها با سرعت

گرمایش ۵°C/min از دمای اتاق تا دمای ۱۱۰۰ °C عملیات حرارتی شدند (نام‌گذاری نمونه‌ها مانند نمونه‌های عملیات حرارتی شده در جدول (۱)، در دمای ۱۱۰۰C° و به‌صورت B1-1100، B2-1100، B3-1100 است). به‌طورکلّی در منحنی‌های به‌دست‌آمده از نتایج TGA، در شکل (٤)، کاهش وزن ٦٠٪، ٦٦٪، ٧٥٪ به ترتیب در نمونه‌های B1-1100، B2-1100 و B3-1100 نشان داده‌شده است که ناشی از خروج آب و ترکیبات حلال از نمونه است [۳،۴۱۳]. علت کاهش وزن بیشتر در نمونه B3 در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌تواند ناشی از مقادیر بالاتر آلومینیوم نیترات ۹ آبه در این نمونه و درنتیجه مقادیر بیشتر آب ساختاری در این نمونه باشد. علاوه بر این در اثر غلظت بالاتر مواد اولیّه در این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها این امکان وجود دارد که ویسکوزیته بالاتر نمونه‌ها در حالت محلول و یا ژل، باعث شده است که آب بیش‌تری در ساختار متخلخل این نمونه در حالت ژل به دام افتاده باشد. این مسئله می‌تواند منجر به کاهش وزن بیش‌تر در این نمونه گردد. بیش‌ترین کاهش وزن مربوط به محدودهٔ دمایی ۶۵۰–۵۰ °C بوده است و بعد از دمای ٦٥٠C°، شیب منحنی تقریباً به صفر میل کرده است. در منحنی‌های DTA تمامی نمونه‌ها، سه پیک گرماگیر ضعیف در حدود ۱۲۵، ۳۰۰ و ۵۷۵ °C مشاهده می‌گردد که پیک مشخص‌شده در دمای ۱۲۵ و ۳۰۰ °C را می‌توان به خروج آب و رطوبت و پیوندهای گروه‌های آلی و نیتراته در نمونه‌ها نسبت داد[۳,4,13]. پیک در نزدیکی دمای ٥٧٥C° نیز می‌تواند به علت تشکیل فاز γ Alumina یا Alumina – Spinel باشد [22]. با توجّه به عدم تغییر و ثابت شدن منحنی TGA بعد از دمای ٦٠٠ °C، تغییرات مشاهده‌شده بعدازاین دما در منحنی DTA، مربوط به واکنش‌های استحاله و تبدیل فاز بین مواد مصرفی است.



شکل (٤) نتایج DTA / TGA نمونه‌های آلومینا سیلیکاتی، (الف) B1-1100 با نسبت (۳:۲)، (ب) B2-1100 با نسبت (۳:٤) و (ج) B3-1100 با نسبت (۲:۱)، حرارت داده شده تا دمای ۱۱۰۰ °C با نرخ ۵ °C /min



شکل (۵) نتایج FTIR نمونه‌های آلومیناسیلیکاتی با ترکیبات استوکیومتری مولایت و غیر استوکیومتری عملیات حرارتی شده در دماهای: الف) ژل خشک‌شده، ب) ۹۰۰°C، ج) ۱۲۵۰°C، د) ۱۳۵۰°C

جدول (۲) FTIR، تعیین پیوندهای شیمیایی از مواد اولیّه تشکیل‌دهنده مولایت در دماهای متفاوت [٤، ۱۹، ۲۰، ۲۲]

Dried Gel (Cm^{-1})	900℃ (Cm^{-1})	1250 ℃ (Cm^{-1})	1350℃ (Cm^{-1})	Bonding	Streching or Bending
496				Si-O-Si of SiO_4	
500-680	660	660 & 680		Al-O of AlO_6	St
765			710 & 785	Al-O-Al of AlO_4	St
824				Si-OH	St
			850	Al-O-Al of AlO_4	
	870 & 970	859 & 957	980	Si-O-Si or Si-O-Al	St
1090				Si-OH	St
1384				Si-c	
1642				O-H of H_2O	Be
2426				N-O of NO_3	
3370				O-H of H_2O	St

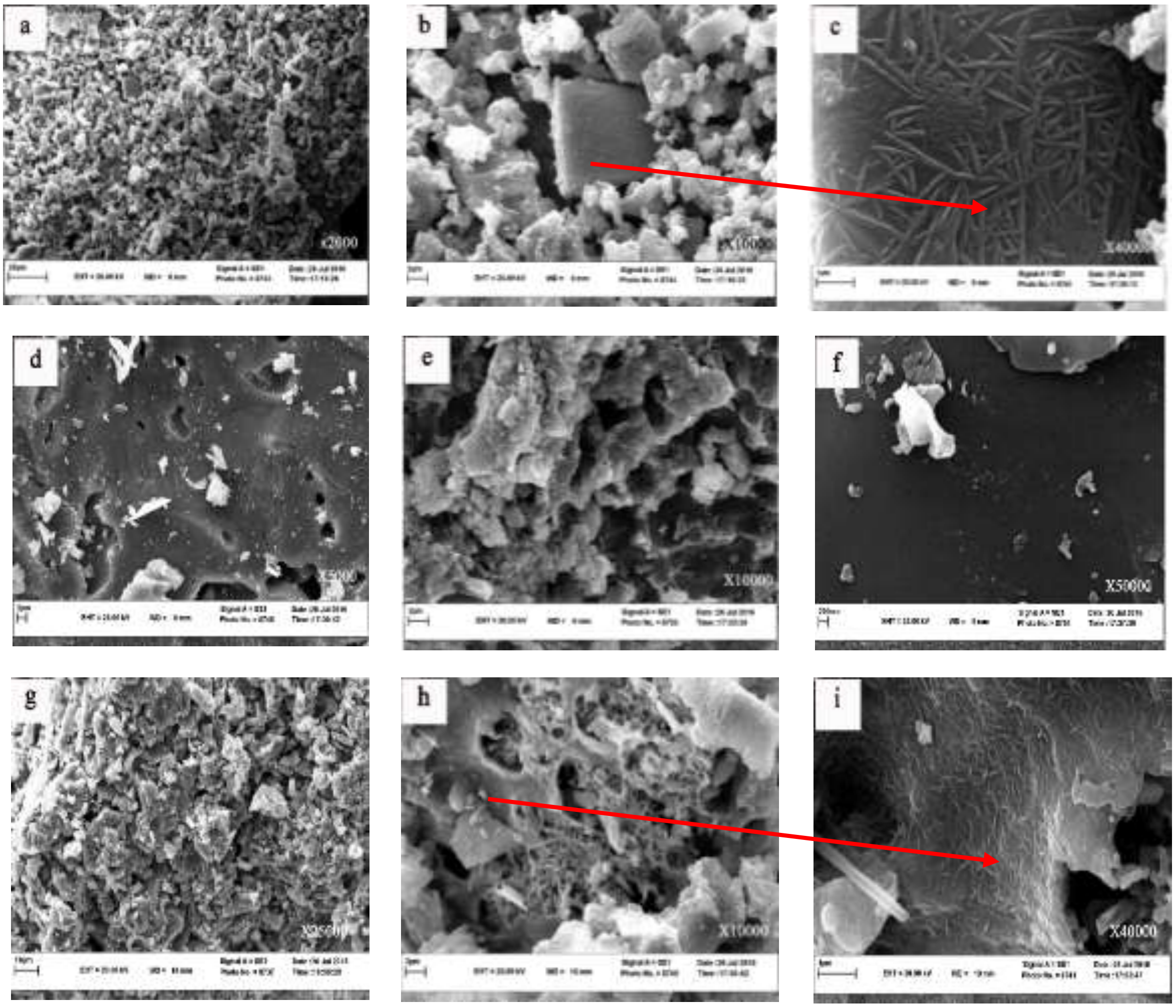
نتایج FTIR

نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های جدول (۱)، در شکل (۵) نشان داده شده است. آنالیز FTIR بر روی نمونه‌های عملیات حرارتی نشده و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در طول موج بین Cm^{-1} ۴۰۰۰ – ۴۰۰ انجام شد. طیف‌های ظاهرشده در شکل (۵–الف) مربوط به سه نمونه ژل خشک‌شده، قبل از عملیات حرارتی با نسبت‌های ذکرشده در جدول (۱) است؛ همچنین پیوندهای تشکیل‌شده به‌طور خلاصه در جدول (۲) آورده شده است. در هر سه نمونه X1، X2، X3، طیف قوی H_2O در طول موج Cm^{-1} ۳۳۷۰ به‌صورت کششی و پیوند O-H در Cm^{-1} ۱۶۴۲ به‌صورت خمشی هستیم [4,14,22]. ظهور این پیوندها ناشی از حضور آب در مواد اولیّه برای حل کردن آلومینیوم نیترات و هیدرولیز تئوس است که در حین ژلیزاسیون با توجّه به واکنش‌های شکل (۱)، در ساختار به دام افتاده است. باندهای ظاهرشده در Cm^{-1} ۲۴۲۶ مربوط به پیوندهای نیتراته است که به دلیل استفاده از آلومینیوم نیترات و اسید نیتریک در حین خشک‌کردن در نمونه باقی‌مانده‌اند و در دماهای بالاتر، حین عملیات حرارتی از بین خواهند رفت [23]. پیوندها با پایه Si و Al، پیوندهای قوی کووالانسی هستند که در طول موج‌های کوتاه‌تر، خود را نمایان می‌سازند. بدین‌صورت که می‌توان پیوند Si-O را در طیف Cm^{-1} ۴۶۰، پیوند Si-OH را در دو طول موج Cm^{-1} ۱۰۹۰ و ۸۲۴ و به‌صورت Si-C در طول موج Cm^{-1} ۱۳۸۴ شاهد باشیم که به دلیل آمورف بودن، پیک‌هایی پهن به وجود آورده‌اند. باندهای مربوط به پیوندهای Al-O در Cm^{-1} ۶۳۲، ۵۵۹ قرارگرفته‌اند. با تغیر نسبت Al_2O_3/SiO_2، تغییر زیادی در طیف‌ها مشاهده نشده است. تنها تفاوت قابل‌توجّه افزایش شدّت باند مربوط به پیوند Si-O در Cm^{-1} ۱۰۹۳ در نمونه X2 با نسبت (۳:۴) است. با انجام عملیات حرارتی و افزایش دما، در تمامی نمونه‌ها، شاهد حذف باندهای مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های آلی هستیم که به ترتیب در طول موج‌های ۳۳۷۰، ۱۶۴۳، ۲۴۲۶ و cm^{-1} ۱۳۸۴ قرار دارند. علاوه بر حذف موارد ذکرشده، با افزایش دما تا °C ۹۰۰، شاهد کاهش شدّت برخی پیوندهای جدید هستیم. با افزایش دما و تشکیل پیوندهای قوی‌تر کووالانسی، طیف‌هایی در طول‌موج‌های کوتاه‌تر ظاهر شدند. در نمونه‌های A1-900، A2-900، A3-900 عملیات حرارتی شده در دمای °C ۹۰۰، در هر نمونه دو پیک قوی و برجسته دیده شد که یکی از آن‌ها مربوط به از بین رفتن باندهای آلی متصل به Si و ظهور پیوند به‌صورت Si-O-Si است که خود را در محدودهٔ طول موج Cm^{-1} ۹۷۱–۸۶۱ نشان داده است. همچنین پیک دوم مربوط به پیوند Al-O-Al در طول موج Cm^{-1} ۶۵۹ است. با افزایش بیشتر دما افزایش ظهور پیک‌ها در طول موج‌های پایین‌تر و شاخه‌ای شدن آن‌ها در شکل مشاهده می‌شود. در دمای °C ۱۲۵۰ با شکل‌گیری ترکیب مولایت، پیوندهای Si-O-Si ظاهرشده در دمای °C ۹۰۰ در دو نمونه C1–1250 و *C3*–1250 ضعیف شده و در همسایگی آن در طول موج Cm^{-1} ۸۵۹ پیک‌های قوی Si-O-Al نمایان شده است. این پیک در نمونه با نسبت غیر استوکیومتری C2*:*1250 نیز ظاهرشده است، ولی به دلیل درصد SiO_2/Al_2O_3 بیشتر، پیک Si-O-Si نسبت به پیک Si-O-Al قوی‌تر می‌باشند. پیک ظاهرشده در طول موج Cm^{-1} ۶۶۱ مربوط به پیوند Al-O-Al است. در دمای ۱۳۵۰°C، پیک‌های شناسایی‌شده در نمونه‌های D1-1350،D2-1350 و D3-1350، در طول موج Cm^{-1} ۹۷۰ را می‌توان به دو پیوند Si-O-Al و Si-O-Si و پیک‌های مشخص‌شده در طول‌موج‌های Cm^{-1} ۷۶۸ و ۷۱۰ را به پیوند Al-O-Al و Cm^{-1} ۸۵۲ را به Si- O-Si نسبت داد [22].

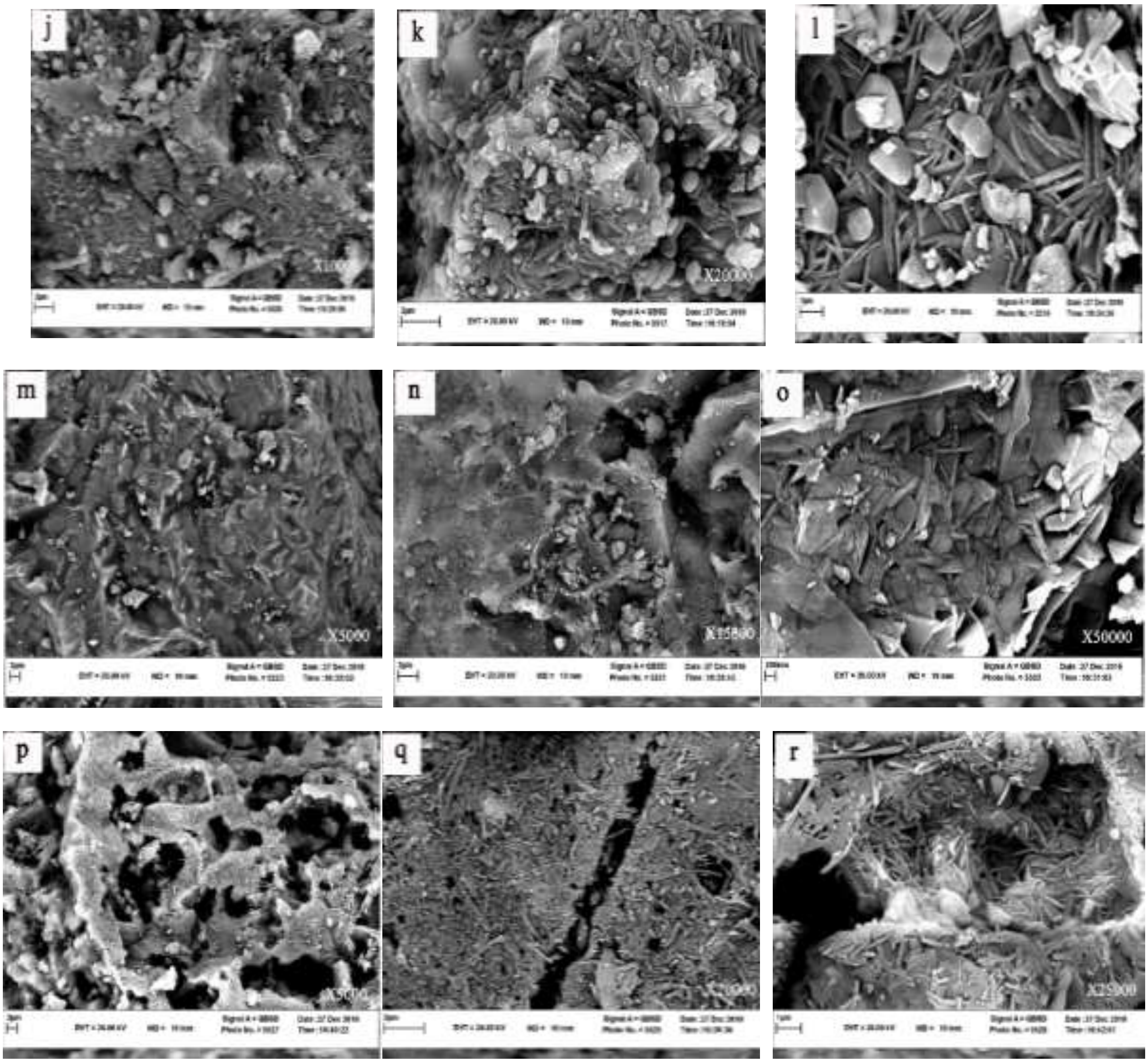
نتایج SEM

شکل (۶)، تشکیل ترکیب شیمیایی مولایت را در نسبت‌های متفاوت Al_2O_3/SiO_2 نشان می‌دهد. در نمونه B1-1100 و نمونه B3-1100 در تصاویر (a,b,c,g,h,i–۶) شاهد شکل‌گیری ترکیبات مولایت هستیم که خود را به‌صورت سوزن‌های بسیار ظریف در دمای °C ۱۱۰۰ در بزرگ‌نمایی ۴۰۰۰۰ برابر نشان می‌دهند [24]. ریزساختار مشاهده‌شده در نمونه B3-1100 نسبت به نمونه B1-1100 ظریف‌تر است؛ زیرا ترکیب استوکیومتری مولایت در این نمونه رعایت شده است و نمونه مقدار اضافی سیلیس یا آلومینا برای تشکیل ترکیباتی با اشکال دیگر ندارد. در نمونه B2-1100 در تصاویر (d,e,f–۶)، شکل ساختار به‌صورت ناهمگون و کلوخه‌ای است و ترکیبات سوزنی اندک می‌باشند که به دلیل سیلیس بیش‌تر این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر است. شکل (۷)،

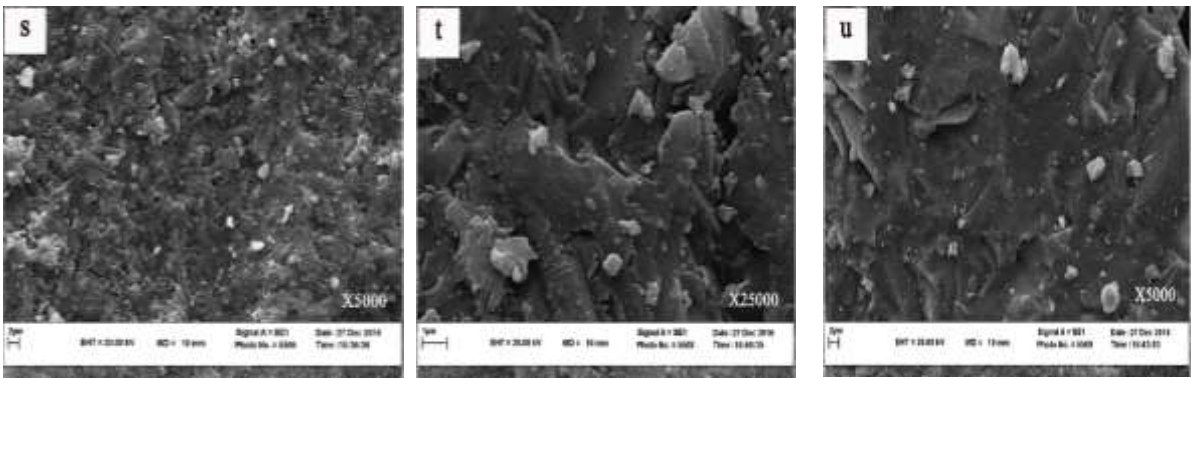
مربوط به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۱۳۵۰ °C است. با افزایش دما تا ۱۳۵۰ ° C، ما می‌توانیم در تمامی نمونه‌های D1-1350، D2-1350، D3-1350 در شکل‌های (j-r-۷) شاهد تبلور ترکیبات سوزنی مولایت و اشکال ناهمگون اکسید آلومینیوم و مورفولوژی کروی کریستوبالیت باشیم که در دو نمونه D1-1350، D3-1350، سوزن‌های مولایت تشکیل‌شده در نمونه‌ها در دمای ۱۱۰۰ °C، رشد کرده و تبدیل به مورفولوژی میله‌ای شکل شده‌اند. در نمونه D2-1350، تصویر (o–۷) شاهد تبلور کم‌تر ترکیب مولایت به نسبت به دو نمونه قبلی هستیم؛ زیرا این نمونه با داشتن مقادیر سیلیس بیش‌تر، حتی در دماهای بالا نیز تمایل به تشکیل ترکیبات کروی و کلوخه‌ای دارد. تصویر (۸)، نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۱۵۰۰°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج XRD نیز نشان می‌دهند، در دمای ۱۵۰۰ °C تقریباً تمامی ساختار از ترکیبات کلوخه‌ای و ناهمگون اکسید آلومینیوم تشکیل شده است و ترکیبات سوزنی مولایت به دلیل تجزیه آن‌ها در دماهای بالا مشاهده نمی‌گردد.

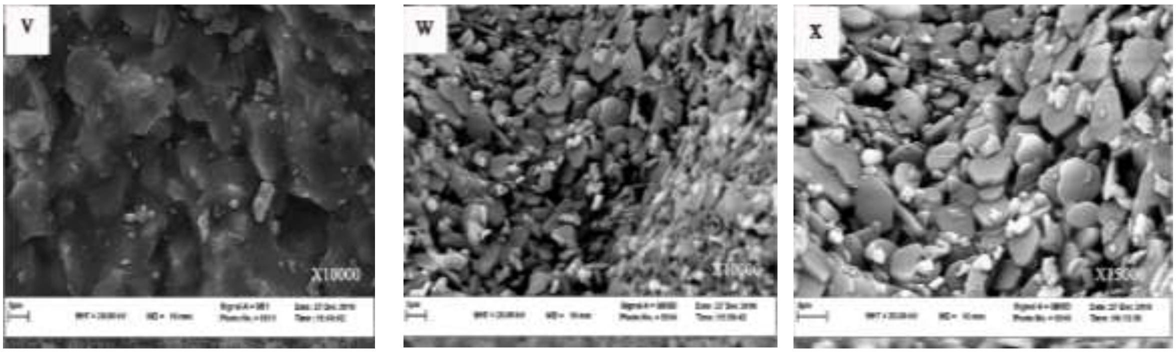


شکل (٦) نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰°C. تصاویر a، b، c مربوط به نمونه B1-1100 با نسبت (۳:۲)، تصاویر d، e، f مربوط به نمونه B2-1100 با نسبت (۳:٤)، تصاویر g، h، i مربوط به نمونه B3-1100 با نسبت (۲:۱) می‌باشند.



شکل (۷) نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۱۳۵۰ °C، تصاویر l ،k ،j مربوط به نمونه D1-1350 با نسبت (۳:۲)، تصاویر o ،n ،m، مربوط به نمونه D2-1350 با نسبت (۳:٤)، تصاویر r ،q ،p مربوط به نمونه D3-1350 با نسبت (۲:۱)





شکل (۸) نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۱۵۰۰°C، تصاویر s، tمربوط به نمونه E1-1500 با نسبت (۳:۲)، تصاویر u، v مربوط به نمونه E2-1500 با نسبت (۳:٤)، تصاویر x، w مربوط به نمونه E3-1500 با نسبت (۲:۱)

نتیجه‌گیری

این مطالعه در مورد تأثیر نسبت‌های متفاوت Al_2O_3/SiO_2 و دماهای متفاوت عملیات حرارتی بر روی تبلور ترکیب مولایت با استفاده از مواد اولیّه آلومینیوم نیترات ۹ آبه و تترا-اورتوسیلیکات انجام شد که نتایج به‌دست‌آمده از چهار تست XRD، DTA/TGA، FTIR و SEM به شرح زیر است:

۱. به‌طورکلّی در نتایج حاصل از تست XRD در تمامی نمونه‌ها، پیک قوی ترکیب کریستوبالیت مشاهده شد. در دمای ۹۰۰ °C جوانه‌های ناچیزی از ترکیب مولایت در دو نمونه آلومیناسیلیکاتی با دو نسبت (۳:۲) و (۲:۱) شکل گرفته است که می‌توان آن‌ها را نادیده گرفت. پیک صد مولایت با شدّت بسیار کم نیز در این دو نمونه مشاهده گردید. با افزایش دما تا ۱۱۰۰ C° شاهد تبلور ترکیبات جدید مولایت و اکسید آلومینیوم هستیم. با افزایش دما تا ۱۵۰۰C° شاهد تبلور بیش‌تری از ترکیب اکسید آلومینیوم هستیم و افزایش دما روی تبلور ترکیب مولایت در نمونه (۳:٤) تأثیر بیش‌تری داشته است. در دمای ۱۵۰۰C° در نمونه (۲:۱) پیک صد مولایت و ترکیب کریستوبالیت از بین رفته و در زوایای دیگر پیک‌های با شدّت زیاد اکسید آلومینیوم و پیک‌های ضعیف مولایت مشاهده شد. به‌طورکلّی در نمونه‌های با درصد آلومینای بیش‌تر، ترکیب مولایت بیش‌تری متبلور شده است و تأثیر بیش‌تری در تبلور این ترکیب از خود نشان داده‌اند.

۲. اطلاعات به‌دست‌آمده از منحنی‌های DTA/TGA حاکی از آن است که بیش‌ترین تغییرات در هر دو منحنی مربوط به دمای قبل از ٦٥٠ °C است که ناشی از خروج آب، رطوبت، گروه‌های نیتراته و آلی در دو دمای ۱۲۵ و ۳۰۰°C و تشکیل ترکیبات γ Alumina یا Alumina-spinel در دمای ۵۷۵ °C است.

۳. تست FTIR بر روی نمونه‌های عملیات حرارتی نشده و عملیات حرارتی شده در سه دمای ۹۰۰، ۱۲۵۰ و °C ۱۳۵۰ انجام شد. در سه نمونه عملیات حرارتی نشده، پیوندهای آبی، گروه نیتراته و آلی به ترتیب در طول موج‌های ۳۳۷۰، ۱٦٤۳، ۲٤۲٦ و ۱۳۸٤ Cm^{-1} حضور دارند. با افزایش دما و تشکیل فاز مولایت پیک‌های ذکرشده از بین رفته و همچنین پیک‌های مربوط به پیوندهای Si-OH وSi-C وAl-O خود را به‌صورت پیک‌های جدید در طول موج‌های کوتاه‌تر به‌صورت Si-O-Si و Si-O-Al نشان داده‌اند.

٤. بررسی‌های تست SEM بر روی نمونه‌ها در سه دمای ۱۱۰۰، ۱۳۵۰ و ۱۵۰۰ °C حاکی از تشکیل ترکیب مولایت در دو نمونه B1-1100، با نسبت استوکیومتری و B3-1100، با نسبت (۲:۱) عملیات حرارتی شده در دمای °C ۱۱۰۰ است. در دمای ۱۳۵۰C°، تقریباً در تمامی نمونه‌ها ترکیب شیمیایی مولایت مشاهده شد. در دمای ۱۵۰۰C°، ترکیبات ناهمگون و کلوخه‌ای ترکیبات اکسید آلومینیوم متبلور گردیدند.

۵. به‌طورکلّی در این مطالعه، با توجّه به نتایج، بیش‌ترین در

صد مولایت را در دمای ۱۳۵۰ °C در سه نسبت ذکرشده شاهد هستیم

٦. وجود در صد بیش‌تر آلومینیا در نمونه‌ها در د ست‌یابی به ترکیب مولایت کمک می‌کند.

مراجع

1. David J. Duval, Subhash H. Risbud, and James F. Shackelford, "Ceramics and Glass Materials Structure, Properties and Processing Shakelford,", Xll, 202 p, Spriner (2008).

۲. عباد زاده، ت.، انیسی، ب.، ذریه سیدی، م. و انیسی، ن.،" مولایت و سرامیک های مولایتی"، انتشارات کاوش پرداز، (۱۳۸۷).

۳. صدقی، الف. و رودشتی، ش.، " سنتز پودر مولایت به روش ژل احتراقی با استفاده از Silica fume و بررسی شرایط ساخت بر خواص آن "، نهمین کنگره سرامیک ایران، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) قزوین، ۲۵ و ۲٦ اردیبهشت (۱۳۹۲).

4. Jing, L., Tianbo,Zh., Fengyan, L., Baoning,Z., Zexue, D., Jianli, Z., " A comparative study on the synthesis mechanism and microstructural development of hierarchical porous mullite monoliths obtained by thesol–gel process with three different silicon sources", *Ceramics International*, Vol. 42, No.1, pp. 4806–4818, (2016).

5. Vilko, M., Emilija, T., Jasminka, P., Stanislav, K., Jörg, S.ch., "Crystallization pathway of sol–gel derived zinc-doped mulliteprecursors", *Journal of the European Ceramic Society*,Vol. 36, No.3, pp. 1285–1292, (2016).

٦. رجایی، ح.، مباشـرپور، الف.، فرویزی، م. و ذاکری، م.، " سـنتز نانو مولایت با اسـتفاده از نیترات آلومینیم و تترا اتیل ارتو سـیلیکات (TEOS) به روش سل – ژل"، دومین همایش ملی و کارگاههای تخصی علوم و فناوری نانو، دانشگاه خوارزمی، (١٣٩٤).

7. Ilic S, Zec S, Miljkovic M, Poleti D, Pošarac Markovic M, Janckovic Dj, Matrovic B, "Sol-gel synthesis and characterization of iron doped mullite", *Jornal of Alloys and Compounds*, Vol. 612, no. 2, pp. 259-264, (2014).

8. Esther Ruiz de Sola , Francisco Javier Serrano , Estefanıa Delgado-Pinar ,Marıa Mercedes Reventos, Ana Isabel Pardo, Marek Andrzej Kojdecki , Jose Marıa Amigo , Javier Alarcon, "Solubility and micro structural development of TiO_2-containing$3Al_2O_3·2SiO_2$ and $2Al_2O_3·SiO_2$ mullites obtained from single-phase gels", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, No. 1, pp. 2647–2654, (2007).

۹. نادر مددی شیشوان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، (۱۳۹۱).

۱۰. منافی، ص.، جعفریان، م. و میرزاامینی، ک. ، " بررسی مورفولوژیکی مولایت سنتز شده به روش سینترینگ واکنشی "، اولین همایش ملی نانو مواد و نانو تکنولوژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، ۱۰ و۱۱ اسفند ماه، (۱۳۹۰).

11. Milea CA, Bogatu C, Duta A, "The Influence of parameters in silica sol-gel process", *Engineering Sciences*, Vol. 4 (53) No. 1, pp. 311-318, (2011).

12. Yi Wang, Haitao Liu, Haifeng Chengn, Jun Wang, "Densification behavior and microstructure of mullite obtained from diphasic Al_2O_3–SiO_2 gels", *Ceramics International*, Vol. 40, No. 2, pp. 12789–12796, (2014).

13. Feng He, William T. Petuskey, "Low temperature mullite crystallization in Al- and Si-alkoxide derived homogeneous gels", *Materials Letters Vol. 63*, No. 1, pp. 2631–2634, (2009).

14. Tingjie Ch, Min N, Xiaodong W, Wei W, Jinghong L, "Synthesis and characterization of poly-aluminum silicate sulphate for ultra-low density fiberboard", *Royal Society of Chemistry*, Vol. 40, No. 2, pp. 93193-

93198, (2015).

15. Yeh, C. L., and W. C. Kao. "Effects of TiO_2, B_2O_3, and SiO_2 on formation of TiB_2/mullite composites by thermite-based combustion synthesis." *Ceramics International*, Vol. 41, No. 1, pp 4558-4563, (2015).
16. Serra, M. F., et al. "Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure", *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 4, No. 4, pp 61-67, (2016).
17. Thamaraiselvi, T.V., Rajeswari, S.,"Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review ", *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol 18 (1), No. 3, pp 9-17, (2004).
18. Zhang, Chenyang, et al. "The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation." *Ceramics International*, Vol. 43, No. 1, pp 1466-1471, (2017).
19. Simon, "Doping and calcination effect on nanostructured aluminosilicates processed by sol-gel route." *The European Physical Journal-Applied Physics* Vol. 55, No. 3, pp 524-531, (2011).
20. Jurado, Lucia Téllez, Rosa María Arévalo Hernández, "Sol-Gel Synthesis of Mullite Starting from Different Inorganic Precursors." *Journal of Powder Technology*, Vol. 2013, No. 1, pp 1-8, (2013).
21. Nampi, Padmaja , "Aluminosilicates with varying alumina–silica ratios: synthesis via a hybrid sol–gel route and structural characterisation", *Dalton Transactions*, Vol. 39, No. 21, pp 5101-5107, (2010).
22. Padmaja P, Anilkumar G.M, Mukundan P, Aruldhas G, " Characterisation of stoichiometric sol–gel mullite by fourier transform infraredSpectroscopy", *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 3, No. 1 , pp 693–698, (2001).
23. Yuan, "Sol–gel auto-combustion synthesis of hydroxyapatite nanotubes array in porous alumina template." *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, No. 1, pp 275-280, (2008).
24. Cividanes, Luciana S., "Review of mullite synthesis routes by sol–gel method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 55 , No. 1, pp 111-125, (2010).